

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-057099

(43)Date of publication of application : 04.03.1997

(51)Int.Cl.

B01J 23/58

B01D 53/94

B01J 23/04

(21)Application number : 07-219047

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

CATALER KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.08.1995

(72)Inventor : TAGUCHI MICHIO

SAKANO KOJI

KASAHARA KOICHI

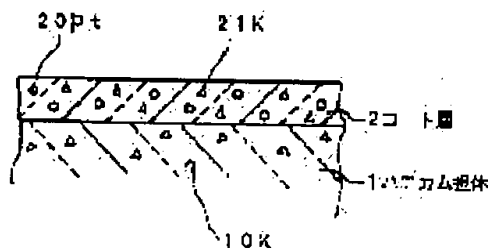
AONO NORIHIKO

## (54) EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST FOR DIESEL ENGINE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the increase in the amts. of SO<sub>3</sub> and sulfates produced after a durability test as well as to keep ability to oxidize and decompose CO, etc., at a level equal to or higher than the conventional level.

SOLUTION: A catalyst carrying layer 2 carrying a catalytic noble metal 20 and an alkali metal 21 is formed, an alkali metal 10 is also carried in a lower layer under the layer 2 and the concn. of the alkali metal 10 carried in the lower layer is made equal to or higher than that of the alkali metal 21 carried in the catalyst carrying layer 2. The diffusion of the alkali metal 21 in the layer 2 into the lower layer due to concn. difference is prevented and the reduction of the concn. of the alkali metal 21 in the layer 2 after a durability test is prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

## \*NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the exhaust gas purification catalyst which reduces the discharge of a sulfate (sulfate) while purifying in detail the carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), and fusibility organic component (SOF) which are an injurious ingredient contained in the exhaust gas from a diesel power plant about the exhaust gas purification catalyst for diesel power plants.

[0002]

[Description of the Prior Art] About the gasoline engine, the injurious ingredient in exhaust gas has been decreasing certainly by severe regulation of exhaust gas, and progress of the technology in which it can be coped with. However, about the diesel power plant, regulation is also behind also in progress of technology compared with the gasoline engine from the unique situation that an injurious ingredient is discharged as particulates (sulfur system particles, such as a carbon particle and sulfate, the amount hydrocarbon particle of macromolecules, etc.), and development of the exhaust gas purge which can purify exhaust gas certainly is desired from it.

[0003] As an exhaust gas purge for diesel power plants currently developed by present, it roughly divides and the trap type exhaust gas purge using the trap type exhaust gas purification catalyst and the open-type exhaust gas purge using the exhaust gas purification catalyst of an open type are known. As a trap type exhaust gas purification catalyst, the \*\*\*\*\* type honeycomb object made from a ceramic (diesel particulate filter (DPF)) etc. is known. In the exhaust gas purge using this exhaust gas purification catalyst, exhaust gas is filtered by DPF etc., the uptake of the particulate is carried out, and if a pressure loss goes up, DPF etc. will be reproduced by burning the particulate accumulated by the burner etc. Moreover, a catalyst support layer is formed in support base materials, such as DPF, with an alumina etc. and the exhaust gas purification catalyst which made this catalyst support layer support platinum (Pt) etc. is also examined to make CO, HC, and SOF oxidize and decompose with a particulate uptake.

[0004] What consists of Pt supported on the other hand like [ the support base material which consists of a straight flow type honeycomb object made from a ceramic etc., the catalyst support layer formed in this support base material with the alumina etc., and this catalyst support layer ] the gasoline engine as an exhaust gas purification catalyst of an open type is known. According to this open-type exhaust gas purge, oxidization and decomposition of CO etc. are possible by catalyses, such as Pt.

[0005] however -- a trap type or an open-type exhaust gas purge with the above-mentioned platinum etc. -- Pt top -- SO<sub>2</sub> while oxygen reacts and sulfate generates -- a catalyst support layer -- SO<sub>2</sub> in exhaust gas adsorbing -- the time of an elevated temperature -- SO<sub>2</sub> it oxidizes by catalyses, such as Pt, -- having -- SO<sub>3</sub> \*\*\*\*\* -- it will be discharged In : diesel power plant, oxygen gas also exists enough in exhaust gas especially, and it is SO<sub>2</sub> by this oxygen gas. It oxidizes and is SO<sub>3</sub>. It carries out and is easy to be discharged. And SO<sub>2</sub> It is SO<sub>3</sub> although not measured as a particulate. It is measured as a particulate. Moreover, SO<sub>3</sub> Into exhaust gas, it will react easily with the steam which exists so much, a sulfuric acid mist will be formed, and it will be discharged as sulfate. For this reason, in these exhaust gas purges, there is a problem that a particulate amount increases by eccrisis of sulfate, at the time of an elevated temperature. In order to support catalyst noble metals, such as Pt, to titania support at JP,4-250851,A, to suppress oxidization ability further and to suppress eccrisis of sulfate from this actual condition, the exhaust gas purification catalyst for diesel power plants which made the metal chosen from alkali metal, alkaline earth metal, and rare earth elements support is indicated.

[0006] Moreover, the applicant for this patent supported alkali metal with catalyst noble metals in the catalyst support layer which consists of a silica, a zeolite, etc., and he has proposed the exhaust gas purification catalyst for diesel power plants which suppressed discharge of sulfate, maintaining the oxidative degradation performance of CO or HC by this

(un-well-known at the time of Japanese Patent Application No. No. 74139 [ seven to ], and this application application).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the above-mentioned exhaust gas purification catalyst for diesel power plants which supported alkali metal with catalyst noble metals, when the durability test was performed in the 200-600-degree C service-temperature region, the fault that the depressor effect of the amount of generation of sulfate will fall became clear.

[0008] this invention is SO<sub>3</sub> after a durability test while being made in view of the above-mentioned conventional situation and maintaining oxidization and resolvability ability, such as CO, conventionally and more than equivalent. And it aims at suppressing increase of the amount of generation of sulfate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The special feature of the exhaust gas purification catalyst for diesel power plants of this invention which solves the above-mentioned technical problem is equipped with the 1st support layer which supported alkali metal to ceramic support, and the 2nd support layer which was formed in the 1st support layer front face, and supported catalyst noble metals and alkali metal to porosity support, and is to have carried out support concentration of the alkali metal of the 1st support layer to more than equivalent with the support concentration of the alkali metal of the 2nd support layer.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The porosity support which constitutes the base material of the 2nd support layer can be formed by fireproof inorganic oxides, such as an alumina, a silica, a titania, a zeolite, a silica alumina, and a titania-alumina. As for a fireproof inorganic oxide, it is desirable that mean particle diameters are [ 20 micrometers or less and specific surface area ] the things 10m<sup>2</sup> / more than g. If it is the mean particle diameter to which a fireproof inorganic oxide exceeds 20 micrometers and is the specific surface area of under 10m<sup>2</sup> / g, there is a possibility that sufficient resolvability ability of SOF may not be obtained. As for the 2nd support layer, in addition, it is desirable to form by the fireproof inorganic oxide of a silica alumina in respect of the improvement in the rate of purification of CO etc.

[0011] Covering formation of the 1st support layer can be carried out for example, at a metal support base material. You may constitute so that it may serve both as the pellet support base material and monolith support base material which the 1st support layer becomes from a ceramic again. Therefore, the quality of the material can be made into ceramics, such as the same porosity support as the 2nd support layer, or a cordierite, may be as of the same kind as the 2nd support layer, and can also be made into different species.

[0012] A kind is employable even if there are little ruthenium (Ru) besides typical Pt, palladium (Pd), and a rhodium (Rh), male NIUMU (Os), and iridium (Ir) as catalyst noble metals. For example, as for the amount of support of Pt, it is desirable that they are per unit capacity of an exhaust gas purification catalyst and 0.01 - 10.0 g/L. There is a possibility that oxidization and resolvability ability with the amount of support of Pt sufficient by less than 0.01 g/L may not be obtained. On the contrary, even if it supports Pt exceeding 10.0 g/L, improvement in oxidization and resolvability ability is slight, and an exhaust gas purification catalyst becomes expensive. Especially when the amount of support of Pt is 0.1 - 3.0 g/L, it is desirable by both sides of oxidization and resolvability ability, and cost.

[0013] As for the amount of support of Pd, it is desirable that they are per unit capacity of an exhaust gas purification catalyst and 0.01 - 20.0 g/L. There is a possibility that oxidization and resolvability ability with the amount of support of Pd sufficient by less than 0.01 g/L may not be obtained. On the contrary, even if it supports Pd exceeding 20.0 g/L, improvement in oxidization and resolvability ability is slight, and an exhaust gas purification catalyst becomes expensive. Especially when the amount of support of Pd is 0.5 - 3.0 g/L, it is desirable by both sides of oxidization and resolvability ability, and cost.

[0014] As for the amount of support of Rh, it is desirable that they are per unit capacity of an exhaust gas purification catalyst and 0.01 - 1.0 g/L. There is a possibility that oxidization and resolvability ability with the amount of support of Rh sufficient by less than 0.01 g/L may not be obtained. On the contrary, even if it supports Rh exceeding 1.0 g/L, improvement in oxidization and resolvability ability is slight, and an exhaust gas purification catalyst becomes expensive. Especially when the amount of support of Rh is 0.05 - 0.5 g/L, it is desirable by both sides of oxidization and resolvability ability, and cost.

[0015] As an alkali metal, even if there are few a lithium (Li), sodium (Na), a potassium (K), rubidiums (Rb), caesium (Cs), and franciums (Fr), a kind is employable. In the case of two or more kinds of alkali metal, it is the total quantity, and it is [ the support concentration of the alkali metal in the 2nd support layer ] desirable that they are per [ 0.01 ] unit capacity of an exhaust gas purification catalyst - 0.1 mol/L. There is a possibility that oxidization and resolvability ability with support concentration sufficient by less than 0.01 mol/L may not be obtained. Moreover, even if it supports

exceeding 0.1 mol/L, improvement in oxidization and resolvability ability is slight, and an exhaust gas purification catalyst becomes expensive. Especially when support concentration is 0.01 - 0.05 mol/L, it is desirable by both sides of oxidization and resolvability ability, and cost.

[0016] The greatest special feature of this invention is to have carried out support concentration of the alkali metal of the 1st support layer to more than equivalent with the support concentration of the alkali metal of the 2nd support layer for example, the melting point of a potassium (K) is 63.65 degrees C -- etc. -- the melting point of alkali metal is low, for example, it is thought that it fuses in the catalyst service-temperature region which is 200-600 degrees C, and becomes easy to move. Therefore, with the conventional exhaust gas purification catalyst, it was spread inside the alumina coat layer by which covering formation was carried out in the support base material to which alkali metal consists of a cordierite etc. while in use, or metal support, and had become the cause that sulfate depressor effect after a durability test could not be obtained.

[0017] However, alkali metal is supported with the invention in this application also in the 1st support layer of a ground, and, moreover, the support concentration has become the surface 2nd support layer and more than equivalent by it. Therefore, even if it becomes easy to move the alkali metal in the 2nd support layer with the heat under use or durability test, movement in the 1st support layer is suppressed with the alkali metal which exists in the lower layer 1st support layer, and diffusion by the concentration difference produced conventionally can be suppressed. And it is SO<sub>3</sub>, alkali metal acting on catalyst noble metals, such as Pt, in a certain form, and maintaining oxidization and resolvability ability, such as CO. It becomes possible to suppress generation.

[0018] In addition, since it is desirable that they are 0.01 or more mol/L, as for the support concentration of the alkali metal in the 2nd support layer, it is desirable to also make support concentration of the alkali metal in the 1st support layer into 0.01 or more mol/L. If the support concentration of the alkali metal in the 1st support layer becomes high too much again, since it is conversely spread in the 2nd support layer and the oxidization activity of catalyst noble metals may be reduced while in use, as for the support concentration of the alkali metal in the 1st support layer, it is desirable to stop within the double precision of the support concentration of the alkali metal in the 2nd support layer.

[0019] Although the alkali metal supported by the 1st support layer and the 2nd support layer again, respectively may be different species, it is desirable to suppose that it is of the same kind.

[0020]

[Example] Hereafter, an example explains still more concretely.

(Example 1) The outline block diagram of the exhaust gas purification catalyst of this example is shown in drawing 1. This exhaust gas purification catalyst consists of K (10) supported by the honeycomb support made from a cordierite (1), and the coat layer (2) covered by the honeycomb support (1) front face and honeycomb support (1), and Pt (20) supported by the coat layer (2) and K (21). That is, honeycomb support (1) constitutes the 1st support layer, and the coat layer (2) constitutes the 2nd support layer.

[0021] It replaces with detailed explanation of the composition of the exhaust gas purification catalyst of this example by explaining below the method which manufactured this exhaust gas purification catalyst in detail. The straight flow type honeycomb support made from a cordierite (1), and (400 cells / in<sup>2</sup>, the diameter of 80mm and a length of 95mm) are prepared. the specified quantity of the potassium-nitrate solution of predetermined concentration is absorbed water to this honeycomb support (1) -- making -- 500 degrees C -- 1 hour -- heat-treating -- honeycomb support (1) -- 0.05 mols per l. K (10) was made to support, and the 1st support layer was formed

[0022] next, a silica and an alumina -- a weight ratio -- SiO<sub>2</sub> : 100 degrees C after preparing the included slurry so that it may be set to aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> = 9:1, being immersed in this slurry, pulling up the honeycomb support which supported K and blowing off an excessive slurry -- 1 hour -- drying -- 500 degrees C -- 1 hour -- calcinating -- honeycomb support (1) -- the 100g [ per l. ] coat layer (2) was formed

[0023] Next, after flooding with the tetrapod ammine hydroxide platinum solution of predetermined concentration for 1 hour and pulling up the honeycomb support (1) in which the coat layer (2) was formed, excessive waterdrop was blow off, 300 degrees C was heat-treated after 6-hour dryness at 100 degrees C for 1 hour, the ammine etc. was removed, and Pt (20) was supported. the amount of support of Pt (20) -- honeycomb support (1) -- it is 1.5g per l. and the specified quantity of the potassium-nitrate solution of predetermined concentration is absorbed water further -- making -- 500 degrees C -- 1 hour -- heat-treating -- honeycomb support (1) -- 0.03 mols per l. K (21) was made to support, the 2nd support layer was formed, and the exhaust gas purification catalyst of an example 1 was acquired

(Example 2) the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) -- honeycomb support (1) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 2 was prepared like the example 1 except having been referred to as 0.1 mols per l.

(Example 3) the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) -- honeycomb support (1) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 3 was prepared like the example 1 except having been referred to as 0.3 mols per l.

(Example 4) the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) -- honeycomb support (1) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 4 was prepared like the example 1 except having been referred to as 0.5 mols per l.  
(Example 5) the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) -- honeycomb support (1) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 5 was prepared like the example 1 except having been referred to as 0.7 mols per l.  
(Example 6) the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) -- honeycomb support (1) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 6 was prepared like the example 1 except having been referred to as 1.0 mols per l.  
(Example 1 of comparison) The exhaust gas purification catalyst of the example 1 of comparison was prepared like the example 1 except having not supported K (10) in honeycomb support (1).

(Examination) Each above-mentioned exhaust gas purification catalyst was attached in the exhaust air system of a diesel power plant, and the durability test operated at 200 degrees C of entering gas temperature for 100 hours, respectively was performed. It attached in the exhaust air system of a 2.6L diesel power plant after that, and after performing aging processing operated for 1 hour at rotational frequency 2000rpm and 500 degrees C of entering gas temperature, while making it lower 50 degrees C of entering gas temperature at a time and analyzing PM before and behind a catalyst (particulate material), the amount of HC was measured. A result is converted into PM zero % reduction temperature and HC50% purification temperature, and is shown in drawing 2.

[0024] In addition, it means that generation of sulfate is suppressed as PM zero % reduction temperature, so that the temperature from which the amount of generation of the sulfate which increases, so that it becomes an elevated temperature becomes the same value as the amount of reduction of PM components, such as SOF except sulfate, is said and PM zero % reduction temperature is on an elevated-temperature side. Moreover, HC50% purification temperature means the temperature by which 50% of HC in the exhaust gas in front of a catalyst is purified, and means that the oxidizing power of HC is so high that HC50% purification temperature is low.

(Evaluation) It turns out that PM zero % reduction temperature rises, so that the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) becomes high, and generation of sulfate is suppressed from drawing 2. If especially the support concentration of K (10) is 0.1 or more mol/L, PM zero % reduction temperature becomes 400 degrees C or more, and is effective for especially generation suppression of sulfate.

[0025] On the other hand, since the inclination for HC50% purification temperature to increase is seen so that the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) becomes high, that the support concentration of K (10) is also desirable turns out to consider as less than 0.5 mol/L whose HC50% purification temperature is less than 230 degrees C. Thus, it is guessed that the purification activity of HC will fall because K (10) is spread in a coat layer (2), the concentration of K in a coat layer (2) becomes high too much and the activity of Pt is checked if the support concentration of K (10) in honeycomb support (1) is too high.

[0026] Therefore, as support concentration of K (10) supported to honeycomb support (1), 0.1 - 0.5 mol/L is the best for the bottom of the condition of the above-mentioned example.

(Example 7) The outline block diagram of the exhaust gas purification catalyst of this example is shown in drawing 3. This exhaust gas purification catalyst consists of K (40) supported by metal support (3), the alumina coat layer (4) covered by the metal support (3) front face, the catalyst support layer (5) formed in the alumina coat layer (4) front face, and the alumina coat layer (4), Pt (50) supported by the catalyst support layer (5), and K (51). That is, an alumina coat layer (4) constitutes the 1st support layer, and the catalyst support layer (5) constitutes the 2nd support layer.

[0027] It replaces with detailed explanation of the composition of the exhaust gas purification catalyst of this example by explaining below the method which manufactured this exhaust gas purification catalyst in detail. After having been immersed in the alumina slurry, pulling up the metal support (3) of capacity 0.9L and blowing away an excessive slurry, it dried at 100 degrees C for 1 hour, it heat-treated at 500 degrees C for 1 hour, and the alumina coat layer (4) was formed. the amount of coats of an alumina coat layer (4) -- metal support (3) -- it is 50g per l.

[0028] the specified quantity of the potassium-nitrate solution of predetermined concentration is absorbed water to metal support (3) with this alumina coat layer (4) -- making -- 500 degrees C -- 1 hour -- heat-treating -- metal support (3) -- 0.03 mols per l. K (40) was made to support, and the 1st support layer was formed Next, it is SiO<sub>2</sub> at a weight ratio about a silica and an alumina. : The slurry included so that it may be set to aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9:1 is prepared. After being immersed in this slurry, pulling up metal support (3) with the alumina coat layer (4) which supported K (40) and blowing off an excessive slurry, dry at 100 degrees C for 1 hour, and it calcinates at 500 degrees C for 1 hour. Metal support (3) The 100g [ per l. ] catalyst support layer (5) was formed.

[0029] Next, after flooding with the tetrapod ammine hydroxide platinum solution of predetermined concentration for 1 hour and pulling up the metal support (3) in which the catalyst support layer (5) was formed, excessive waterdrop was blown off, 300 degrees C was heat-treated after 1-hour dryness at 100 degrees C for 1 hour, the ammine etc. was removed, and Pt (50) was supported. the amount of support of Pt (50) -- metal support (3) -- it is 1.5g per l. and the

specified quantity of the potassium-nitrate solution of predetermined concentration is absorbed water further -- making -- 500 degrees C -- 1 hour -- heat-treating -- metal support (3) -- 0.03 mols per l. K (51) was made to support, the 2nd support layer was formed, and the exhaust gas purification catalyst of an example 7 was acquired (Example 8) the support concentration of K (40) in the alumina coat layer 4 -- metal support (3) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 8 was prepared like the example 7 except having been referred to as 0.05 mols per l

(Example 9) the support concentration of K (40) in the alumina coat layer 4 -- metal support (3) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 9 was prepared like the example 7 except having been referred to as 0.1 mols per l. (Example 10) the support concentration of K (40) in the alumina coat layer 4 -- metal support (3) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 10 was prepared like the example 7 except having been referred to as 0.2 mols per l

(Example 11) the support concentration of K (40) in the alumina coat layer 4 -- metal support (3) -- the exhaust gas purification catalyst of an example 11 was prepared like the example 7 except having been referred to as 0.3 mols per l

(Example 2 of comparison) the support concentration of K (40) in the alumina coat layer 4 -- metal support (3) -- the exhaust gas purification catalyst of the example 2 of comparison was prepared like the example 7 except having been referred to as 0.01 mols per l.

(Example 3 of comparison) The exhaust gas purification catalyst of the example 3 of comparison was prepared like the example 7 except having not supported K (40) in the alumina coat layer 4.

(An examination and evaluation) Each above-mentioned exhaust gas purification catalyst is examined like an example 1, and a result is shown in drawing 4. It turns out that PM zero % reduction temperature rises, so that the support concentration of K (40) in an alumina coat layer (4) becomes high, and generation of sulfate is suppressed from drawing 4. If especially the support concentration of K (40) is 0.03 or more mol/L, PM zero % reduction temperature becomes 400 degrees C or more, and is effective for especially suppression of generation of sulfate.

[0030] On the other hand, since the inclination for HC50% purification temperature to increase is seen so that the support concentration of K (40) in an alumina coat layer (4) becomes high, that the support concentration of K (40) is also desirable turns out to consider as less than 0.2 mol/L whose HC50% purification temperature is less than 250 degrees C. Therefore, as support concentration of K (40) supported in an alumina coat layer (4), 0.03 - 0.2 mol/L is the the best for the bottom of the condition of the above-mentioned example.

[0031] In addition, although only K is used as an alkali metal in the above-mentioned example, even if it is independent or uses together two or more kinds of alkali metal other than K, the same effect as this example is acquired. Moreover, although only Pt is used in the above-mentioned example also about catalyst noble metals, it cannot be overemphasized that the effect that other catalyst noble metals are the same is acquired.

[0032]

[Effect of the Invention] That is, since diffusion of the alkali metal which exists with catalyst noble metals is prevented according to the exhaust gas purification catalyst for diesel power plants of this invention, the sulfate generation depressor effect same also after a durability test as the first stage and oxidization activity are obtained, and catalyst performance degradation is prevented.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the exhaust gas purification catalyst for diesel power plants which is equipped with the 1st support layer which supported alkali metal to ceramic support, and the 2nd support layer which was formed in this 1st support layer front face, and supported catalyst noble metals and alkali metal to porosity support, and is characterized by the support concentration of the alkali metal of this 1st support layer being the support concentration of the alkali metal of this 2nd support layer, and more than equivalent.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-57099

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/58	Z A B		B 0 1 J 23/58	Z A B A
B 0 1 D 53/94			23/04	A
B 0 1 J 23/04			B 0 1 D 53/36	1 0 4 B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-219047

(22) 出願日 平成7年(1995)8月28日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地  
の1

(71) 出願人 000104607

キャタラー工業株式会社

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(74) 代理人 弁理士 大川 宏

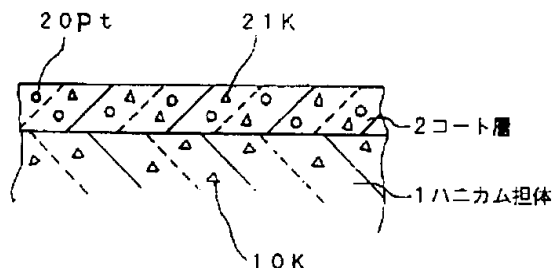
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】CO等の酸化・分解性能を従来と同等以上に維持するとともに、耐久試験後のSO<sub>3</sub>及びサルフェートの生成量の増大を抑制する。

【解決手段】触媒貴金属20とアルカリ金属21を担持した触媒担持層2の下層にもアルカリ金属10を担持し、下層のアルカリ金属10の担持濃度を触媒担持層2のアルカリ金属21の担持濃度と同等以上とする。濃度差による触媒担持層2中のアルカリ金属21の下層への拡散が防止され、耐久試験後の触媒担持層2中のアルカリ金属濃度の低下が防止される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック担体にアルカリ金属を担持した第1担持層と、

該第1担持層表面に形成され多孔質担体に触媒貴金属とアルカリ金属を担持した第2担持層とを備え、

該第1担持層のアルカリ金属の担持濃度は該第2担持層のアルカリ金属の担持濃度と同等以上であることを特徴とするディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒に関し、詳しくは、ディーゼルエンジンからの排ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び可溶性有機成分(SOF)を浄化するとともに、硫酸塩(サルフェート)の排出量を低減する排ガス浄化触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少されてきている。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がバティキュレート(炭素微粒子、サルフェート等の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子等)として排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れており、確実に排ガスを浄化できる排ガス浄化装置の開発が望まれている。

【0003】現在までに開発されているディーゼルエンジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化触媒を用いたトラップ型排ガス浄化装置と、オープン型の排ガス浄化触媒を用いたオープン型排ガス浄化装置とが知られている。トラップ型の排ガス浄化触媒としては、セラミック製の目封じタイプのハニカム体(ディーゼルバティキュレートフィルタ(DPF))等が知られている。この排ガス浄化触媒を用いた排ガス浄化装置では、DPF等で排ガスを濾過してバティキュレートを捕集し、圧損が上昇すればバーナ等で蓄積したバティキュレートを燃焼させることによりDPF等を再生するようになっている。また、バティキュレートの捕集とともにCO、HC及びSOFを酸化・分解させるべく、DPF等の担体基材にアルミナ等により触媒担持層を形成し、この触媒担持層に白金(Pt)等を担持させた排ガス浄化触媒も検討されている。

【0004】一方、オープン型の排ガス浄化触媒としては、セラミック製のストレートフロータイプのハニカム体等からなる担体基材と、この担体基材にアルミナ等により形成された触媒担持層と、この触媒担持層にガソリンエンジンと同様に担持されたPt等とからなるものが知られている。このオープン型排ガス浄化装置によれば、Pt等の触媒作用によりCO等の酸化・分解が可能である。

【0005】しかし、上記白金等をもつトラップ型又はオープン型排ガス浄化装置では、Pt上でSO<sub>2</sub>と酸素とが反応してサルフェートが生成するとともに、触媒担持層が排ガス中のSO<sub>2</sub>を吸着し、高温時にSO<sub>2</sub>がPt等の触媒作用により酸化されてSO<sub>3</sub>として排出されてしまう。特に、ディーゼルエンジンにおいては、排ガス中に酸素ガスも充分存在し、この酸素ガスによってSO<sub>2</sub>が酸化されてSO<sub>3</sub>として排出されやすい。そして、SO<sub>2</sub>はバティキュレートとして測定されないが、SO<sub>3</sub>はバティキュレートとして測定される。また、SO<sub>3</sub>は排ガス中に多量に存在する水蒸気と容易に反応して硫酸ミストを形成し、サルフェートとして排出されてしまう。このため、これらの排ガス浄化装置では、高温時にサルフェートの排出によりバティキュレート量が増大するという問題がある。かかる実情から、特開平4-250851号公報にはチタニア担体にPt等の触媒貴金属を担持し、さらに酸化能を抑制してサルフェートの排出を抑制するためにアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる金属を担持させたディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒が開示されている。

【0006】また本願出願人は、シリカ、ゼオライトなどからなる触媒担持層に触媒貴金属とともにアルカリ金属を担持し、これによりCOやHCの酸化分解性能を維持しつつサルフェートの排出を抑制したディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒を提案している(特願平7-74139号、本願出願時未公知)。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、触媒貴金属とともにアルカリ金属を担持した上記のディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒では、200~600℃の使用温度域で耐久試験を行うと、サルフェートの生成量の抑制効果が低下してしまうという不具合が明らかとなった。

【0008】本発明は、上記従来の事情に鑑みてなされたものであり、CO等の酸化・分解性能を従来と同等以上に維持するとともに、耐久試験後のSO<sub>3</sub>及びサルフェートの生成量の増大を抑制することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明のディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒の特色は、セラミック担体にアルカリ金属を担持した第1担持層と、第1担持層表面に形成され多孔質担体に触媒貴金属とアルカリ金属を担持した第2担持層とを備え、第1担持層のアルカリ金属の担持濃度を第2担持層のアルカリ金属の担持濃度と同等以上としたことにある。

## 【0010】

【発明の実施の形態】第2担持層の基材を構成する多孔質担体は、アルミナ、シリカ、チタニア、ゼオライト、シリカ-アルミナ及びチタニア-アルミナ等の耐火性無機酸化物により形成することができる。耐火性無機酸化

物は、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものであることが好ましい。耐火性無機酸化物が $20\mu\text{m}$ を超える平均粒径であり、かつ $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積であれば、十分なSOFの分解性能が得られない虞れがある。なお第2担持層は、シリカ-アルミナの耐火性無機酸化物により形成することがCO等の浄化率向上の点で好ましい。

【0011】第1担持層は、例えばメタル担体基材に被覆形成することができる。また第1担持層がセラミックからなるペレット担体基材やモノリス担体基材を兼ねるように構成してもよい。したがってその材質は、第2担持層と同様の多孔質担体又はコーディエライトなどのセラミックとすることができ、第2担持層と同種であってもよいし異種とすることもできる。

【0012】触媒貴金属としては、代表的なPt、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)の他、ルテニウム(Ru)、オスニウム(Os)及びイリジウム(Ir)の少なくとも一種を採用することができる。例えば、Ptの担持量は、排ガス浄化触媒の単位容積当り、 $0.01\sim 10.0\text{g/L}$ であることが好ましい。Ptの担持量が $0.01\text{g/L}$ 未満では、十分な酸化・分解性能が得られない虞れがある。逆に、 $10.0\text{g/L}$ を超えてPtを担持しても、酸化・分解性能の向上が僅かであり、排ガス浄化触媒が高価となる。特に、Ptの担持量が $0.1\sim 3.0\text{g/L}$ である場合は酸化・分解性能とコストとの両面で好ましい。

【0013】Pdの担持量は、排ガス浄化触媒の単位容積当り、 $0.01\sim 20.0\text{g/L}$ であることが好ましい。Pdの担持量が $0.01\text{g/L}$ 未満では、十分な酸化・分解性能が得られない虞れがある。逆に、 $20.0\text{g/L}$ を超えてPdを担持しても、酸化・分解性能の向上が僅かであり、排ガス浄化触媒が高価となる。特に、Pdの担持量が $0.5\sim 3.0\text{g/L}$ である場合は酸化・分解性能とコストとの両面で好ましい。

【0014】Rhの担持量は、排ガス浄化触媒の単位容積当り、 $0.01\sim 1.0\text{g/L}$ であることが好ましい。Rhの担持量が $0.01\text{g/L}$ 未満では、十分な酸化・分解性能が得られない虞れがある。逆に、 $1.0\text{g/L}$ を超えてRhを担持しても、酸化・分解性能の向上が僅かであり、排ガス浄化触媒が高価となる。特に、Rhの担持量が $0.05\sim 0.5\text{g/L}$ である場合は酸化・分解性能とコストとの両面で好ましい。

【0015】アルカリ金属としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)の少なくとも一種を採用することができる。第2担持層中のアルカリ金属の担持濃度は、複数種類のアルカリ金属の場合は合計量で、排ガス浄化触媒の単位容積当り $0.01\sim 0.1\text{mol/L}$ であることが好ましい。担持濃度が $0.01\text{mol/L}$ 未満では、十分な酸化・分

解性能が得られない虞れがある。また、 $0.1\text{mol/L}$ を超えて担持しても、酸化・分解性能の向上が僅かであり、排ガス浄化触媒が高価となる。特に、担持濃度が $0.01\sim 0.05\text{mol/L}$ である場合は酸化・分解性能とコストとの両面で好ましい。

【0016】本発明の最大の特色は、第1担持層のアルカリ金属の担持濃度を第2担持層のアルカリ金属の担持濃度と同等以上としたことにある。例えばカリウム

(K)の融点は $63.65^\circ\text{C}$ であるなど、アルカリ金属は融点が低く、例えば $200\sim 600^\circ\text{C}$ の触媒使用温度域で溶融して移動し易くなると考えられる。そのため従来の排ガス浄化触媒では、使用中にアルカリ金属がコーディエライトなどからなる担体基材やメタル担体に被覆形成されたアルミナコート層の内部に拡散し、耐久試験後のサルフェート抑制効果を得られない原因となっていた。

【0017】しかし本願発明では、下地の第1担持層中にもアルカリ金属が担持され、しかもその担持濃度は表層の第2担持層と同等以上となっている。したがって使用中又は耐久試験中の熱により第2担持層中のアルカリ金属が移動し易くなっても、下層の第1担持層中に存在するアルカリ金属により第1担持層への移動が抑制され、従来生じていた濃度差による拡散を抑制することができる。そしてアルカリ金属がPt等の触媒貴金属に何らかの形で作用し、CO等の酸化・分解性能を維持しつつ、 $\text{SO}_3$ の生成を抑制することが可能となる。

【0018】なお第2担持層中のアルカリ金属の担持濃度は $0.01\text{mol/L}$ 以上であることが好ましいから、第1担持層中のアルカリ金属の担持濃度も $0.01\text{mol/L}$ 以上とすることが望ましい。また第1担持層中のアルカリ金属の担持濃度が高くなり過ぎると、使用中に逆に第2担持層中に拡散して触媒貴金属の酸化活性を低下させる場合があるので、第1担持層中のアルカリ金属の担持濃度は第2担持層中のアルカリ金属の担持濃度の2倍以内に止めることが好ましい。

【0019】また第1担持層と第2担持層にそれぞれ担持されるアルカリ金属は、異種であってもよいが、同種とすることが望ましい。

【0020】

【実施例】以下、実施例によりさらに具体的に説明する。

(実施例1) 図1に本実施例の排ガス浄化触媒の概略構成図を示す。この排ガス浄化触媒は、コーディエライト製のハニカム担体(1)と、ハニカム担体(1)表面に被覆されたコート層(2)と、ハニカム担体(1)に担持されたK(10)と、コート層(2)に担持されたPt(20)及びK(21)とから構成されている。つまりハニカム担体(1)が第1担持層を構成し、コート層(2)が第2担持層を構成している。

【0021】この排ガス浄化触媒を製造した方法を以下

に詳細に説明することで、本実施例の排ガス浄化触媒の構成の詳細な説明に代える。コーディエライト製のストレートフロータイプのハニカム担体(1)(400セル/in<sup>2</sup>、直径80mm、長さ95mm)を用意する。このハニカム担体(1)に所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を吸水させ、500℃で1時間熱処理して、ハニカム担体(1)1リットル当たり0.05molのK(10)を担持させ、第1担持層を形成した。

【0022】次に、シリカとアルミナを重量比でSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9:1となるように含むスラリーを調製し、Kを担持したハニカム担体をこのスラリーに浸漬し引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、100℃で1時間乾燥し500℃で1時間焼成して、ハニカム担体(1)1リットル当たり100gのコート層(2)を形成した。

【0023】次に、コート層(2)が形成されたハニカム担体(1)を所定濃度のテトラアンミンヒドロキシド白金溶液に1時間浸漬し、引き上げた後余分な水滴を吹き払い、100℃で6時間乾燥後300℃1時間熱処理してアンミン等を除去してPt(20)を担持した。Pt(20)の担持量はハニカム担体(1)1リットル当たり1.5gである。そしてさらに所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を吸水させ、500℃で1時間熱処理してハニカム担体(1)1リットル当たり0.03molのK(21)を担持させて第2担持層を形成し、実施例1の排ガス浄化触媒を得た。

(実施例2)ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度を、ハニカム担体(1)1リットル当たり0.1molとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例3)ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度を、ハニカム担体(1)1リットル当たり0.3molとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例3の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例4)ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度を、ハニカム担体(1)1リットル当たり0.5molとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例4の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例5)ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度を、ハニカム担体(1)1リットル当たり0.7molとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例5の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例6)ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度を、ハニカム担体(1)1リットル当たり1.0molとしたこと以外は実施例1と同様にして実施例6の排ガス浄化触媒を調製した。

(比較例1)ハニカム担体(1)中にK(10)を担持しなかったこと以外は実施例1と同様にして比較例1の排ガス浄化触媒を調製した。

(試験)上記のそれぞれの排ガス浄化触媒をディーゼル

エンジンの排気系に取付け、それぞれ入りガス温度200℃で100時間運転する耐久試験を行った。その後2.6Lディーゼルエンジンの排気系に取付け、回転数2000rpm、入りガス温度500℃で1時間運転するエージング処理を行った後、入りガス温度を50℃ずつ降温させて触媒前後のPM(パーティキュレート マテリアル)を分析するとともにHC量を測定した。結果をPMゼロ%低減温度及びHC50%浄化温度に換算して図2に示す。

【0024】なお、PMゼロ%低減温度とは、高温になるほど増加するサルフェートの生成量がサルフェートを除いたSOFなどPM成分の低減量と同じ値になる温度をいい、PMゼロ%低減温度が高温側になるほどサルフェートの生成が抑制されていることを意味している。またHC50%浄化温度とは、触媒前の排ガス中のHCの50%が浄化される温度をいい、HC50%浄化温度が低いほどHCの酸化力が高いことを意味している。

(評価)図2より、ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度が高くなるほどPMゼロ%低減温度が上昇し、サルフェートの生成が抑制されていることがわかる。特にK(10)の担持濃度が0.1mol/L以上であればPMゼロ%低減温度は400℃以上となり、サルフェートの生成抑制に特に効果的である。

【0025】一方、ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度が高くなるほどHC50%浄化温度が増大する傾向が見られるので、K(10)の担持濃度はHC50%浄化温度が230℃未満である0.5mol/L未満とすることが望ましいこともわかる。このようにハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度が高すぎるとHCの浄化活性が低下するのは、コート層(2)中にK(10)が拡散してコート層(2)中のKの濃度が高くなり過ぎ、Ptの活性が阻害されるからであろうと推察される。

【0026】したがって上記実施例の条件下においては、ハニカム担体(1)に担持するK(10)の担持濃度としては0.1~0.5mol/Lが最適である。

(実施例7)図3に本実施例の排ガス浄化触媒の概略構成図を示す。この排ガス浄化触媒は、メタル担体(3)と、メタル担体(3)表面に被覆されたアルミナコート層(4)と、アルミナコート層(4)表面に形成された触媒担持層(5)と、アルミナコート層(4)に担持されたK(40)と、触媒担持層(5)に担持されたPt(50)及びK(51)とから構成されている。つまりアルミナコート層(4)が第1担持層を構成し、触媒担持層(5)が第2担持層を構成している。

【0027】この排ガス浄化触媒を製造した方法を以下に詳細に説明することで、本実施例の排ガス浄化触媒の構成の詳細な説明に代える。容積0.9Lのメタル担体(3)をアルミナスラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き飛ばした後、100℃で1時間乾燥し、

500℃で1時間熱処理してアルミナコート層(4)を形成した。アルミナコート層(4)のコート量は、メタル担体(3)1リットル当たり50gである。

【0028】このアルミナコート層(4)をもつメタル担体(3)に所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を吸水させ、500℃で1時間熱処理して、メタル担体(3)1リットル当たり0.03molのK(40)を担持させ、第1担持層を形成した。次に、シリカとアルミナを重量比でSiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=9:1となるように含むスラリーを調製し、K(40)を担持したアルミナコート層(4)をもつメタル担体(3)をこのスラリーに浸漬し引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、100℃で1時間乾燥し500℃で1時間焼成して、メタル担体(3)1リットル当たり100gの触媒担持層(5)を形成した。

【0029】次に、触媒担持層(5)が形成されたメタル担体(3)を所定濃度のテトラアンミンヒドロキシド白金溶液に1時間浸漬し、引き上げた後余分な水滴を吹き払い、100℃で1時間乾燥後300℃1時間熱処理してアンミン等を除去してPt(50)を担持した。Pt(50)の担持量はメタル担体(3)1リットル当たり1.5gである。そしてさらに所定濃度の硝酸カリウム水溶液の所定量を吸水させ、500℃で1時間熱処理してメタル担体(3)1リットル当たり0.03molのK(51)を担持させて第2担持層を形成し、実施例7の排ガス浄化触媒を得た。

(実施例8)アルミナコート層4中のK(40)の担持濃度を、メタル担体(3)1リットル当たり0.05molとしたこと以外は実施例7と同様にして実施例8の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例9)アルミナコート層4中のK(40)の担持濃度を、メタル担体(3)1リットル当たり0.1molとしたこと以外は実施例7と同様にして実施例9の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例10)アルミナコート層4中のK(40)の担持濃度を、メタル担体(3)1リットル当たり0.2molとしたこと以外は実施例7と同様にして実施例10の排ガス浄化触媒を調製した。

(実施例11)アルミナコート層4中のK(40)の担持濃度を、メタル担体(3)1リットル当たり0.3molとしたこと以外は実施例7と同様にして実施例11の排ガス浄化触媒を調製した。

(比較例2)アルミナコート層4中のK(40)の担持濃度を、メタル担体(3)1リットル当たり0.01molとしたこと以外は実施例7と同様にして比較例2の排ガス浄化触媒を調製した。

(比較例3)アルミナコート層4中にK(40)を担持

しなかったこと以外は実施例7と同様にして比較例3の排ガス浄化触媒を調製した。

(試験・評価)上記のそれぞれの排ガス浄化触媒を実施例1と同様にして試験し、結果を図4に示す。図4より、アルミナコート層(4)中のK(40)の担持濃度が高くなるほどPMゼロ%低減温度が上昇し、サルフェートの生成が抑制されていることがわかる。特にK(40)の担持濃度が0.03mol/L以上であれば、PMゼロ%低減温度は400℃以上となり、サルフェートの生成の抑制に特に効果的である。

【0030】一方、アルミナコート層(4)中のK(40)の担持濃度が高くなるほどHC50%浄化温度が増大する傾向が見られるので、K(40)の担持濃度はHC50%浄化温度が250℃未満である0.2mol/L未満とすることが望ましいこともわかる。したがって上記実施例の条件下においては、アルミナコート層(4)に担持するK(40)の担持濃度としては0.03~0.2mol/Lが最適である。

【0031】なお、上記実施例ではアルカリ金属としてKのみを用いているが、K以外のアルカリ金属を単独であるいは複数種類併用しても本実施例と同様の効果が得られる。また触媒貴金属についても上記実施例ではPtしか用いていないが、他の触媒貴金属でも同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0032】

【発明の効果】すなわち本発明のディーゼルエンジン用排ガス浄化触媒によれば、触媒貴金属とともに存在するアルカリ金属の拡散が防止されているので、耐久試験後にも初期と同様のサルフェート生成抑制効果と酸化活性が得られ、触媒性能の低下が防止されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の排ガス浄化触媒の構成を説明する概略断面図である。

【図2】ハニカム担体(1)中のK(10)の担持濃度とPMゼロ%低減温度及びHC50%浄化温度との関係を示すグラフである。

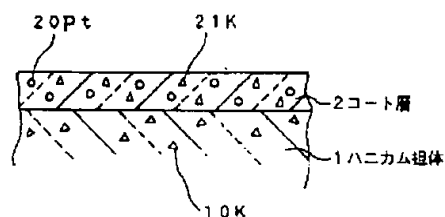
【図3】本発明の実施例7の排ガス浄化触媒の構成を説明する概略断面図である。

【図4】アルミナコート層(4)中のK(40)の担持濃度とPMゼロ%低減温度及びHC50%浄化温度との関係を示すグラフである。

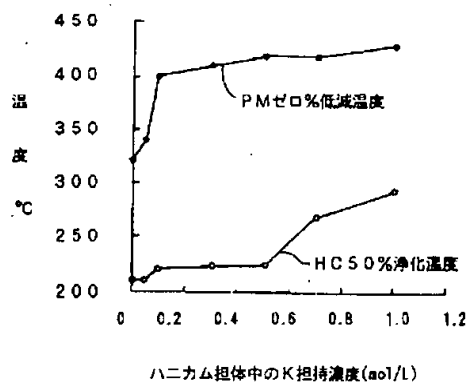
【符号の説明】

- |                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| 1:ハニカム担体(第1担持層) | 2:コート層(第2担持層)     |
| 3:メタル担体         | 4:アルミナコート層(第1担持層) |
| 5:触媒担持層(第2担持層)  |                   |

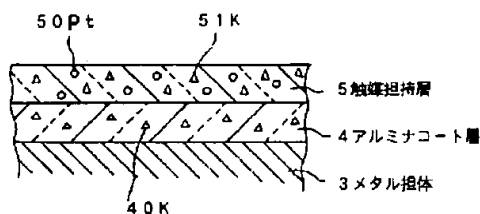
【図1】



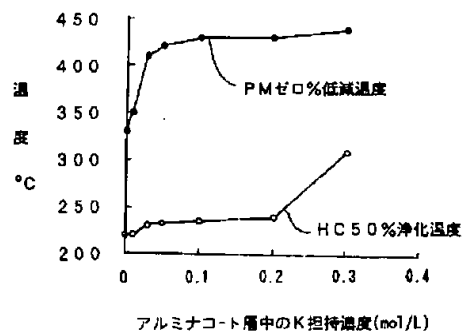
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 田口 教夫  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 坂野 幸次  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 笠原 光一  
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内

(72)発明者 青野 紀彦  
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタラー工業株式会社内